

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 330**

51 Int. Cl.:

B01J 41/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2011 PCT/US2011/056501**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2012 WO12051608**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2011 E 11833543 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 2627447**

54 Título: **Membranas de intercambio aniónico y proceso para su producción**

30 Prioridad:

15.10.2010 US 393715 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.06.2020

73 Titular/es:

**EVOQUA WATER TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
210 Sixth Avenue, Suite 3300
Pittsburgh, PA 15222, US**

72 Inventor/es:

LIN, JUCHUI RAY

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 768 330 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Membranas de intercambio aniónico y proceso para su producción

Campo

5 Las realizaciones de la presente invención proporcionan procesos para la fabricación de membranas de intercambio iónico.

Antecedentes

10 Las membranas de intercambio aniónico transportan aniones bajo un potencial eléctrico o químico. Las membranas de intercambio aniónico tendrán cargas positivas fijas y aniones cargados negativamente móviles. Las propiedades de la membrana de intercambio iónico están controladas por la cantidad, el tipo y la distribución de los grupos iónicos fijos.

Las aminas cuaternarias y terciarias producen respectivamente los grupos cargados positivos fijos en membranas de intercambio aniónico de base fuerte y débil.

15 Entre las aplicaciones más importantes de las membranas de intercambio iónico están la desalinización del agua por electrodiálisis (ED), como una fuente generadora de energía en electrodiálisis inversa y como separadores en celdas de combustibles. Otras aplicaciones incluyen la recuperación de iones metálicos en las industrias de galvanoplastia y acabado de metales y diversas aplicaciones en la industria alimentaria y de bebidas.

20 La electrodiálisis desaliniza el agua transfiriendo iones y algunos compuestos orgánicos cargados a través de membranas selectivas de catión y anión emparejadas bajo la fuerza motriz de un voltaje de corriente. Un aparato de ED consiste en membranas selectivas de catión y selectivas de anión eléctricamente conductivas y básicamente impermeables al agua dispuestas como paredes opuestas de una celda. Las celdas adyacentes forman un par de celda. Las pilas de membrana consisten en muchos, algunos cientos de pares de celda, y un sistema de ED puede consistir en muchas pilas. Cada pila de membrana tiene un ánodo de CD (corriente directa) en un extremo de la pila y un cátodo de CD en el otro extremo. Bajo un voltaje de CD, los iones se mueven al electrodo de la carga opuesta.

25 Un par de celda consiste en dos tipos de celdas, una celda de dilución y una celda de concentración. Como ejemplo ilustrativo, considerar un par de celda con una pared de membrana de intercambio catiónico común y dos paredes de membrana de intercambio aniónico que forman las dos celdas. Es decir, una primera membrana de intercambio aniónico y la membrana de intercambio catiónico forman la celda diluida y la membrana de intercambio catiónico y una segunda membrana aniónica forman la celda de concentración. En la celda de dilución, los cationes pasarán a través de la membrana de intercambio catiónico enfrentada al ánodo, pero será parada por la membrana de intercambio aniónico emparejada de la celda de concentración en esa dirección enfrentada al cátodo. Igualmente, los aniones pasan a través de la membrana de intercambio aniónico de la celda de dilución enfrentada al cátodo, pero será parada por la membrana de intercambio catiónico del par adyacente enfrentado al ánodo. De esta manera, se retirará la sal en una celda de dilución y se meterá en las celdas de concentración adyacentes desde una dirección y los aniones desde la dirección opuesta. El flujo en la pila se dispone de manera que los flujos diluido y concentrado se mantienen separados y se produce una corriente de agua desalinizada desde el flujo diluido.

35 En el proceso de ED, el material comúnmente se desarrolla en la superficie de la membrana en la dirección del campo eléctrico, el cual puede, y normalmente reduce la eficiencia del proceso. Para combatir este efecto, se desarrolló la inversión de electrodiálisis (EDR, del inglés "Electrodialysis Reversal") y es el método principal de uso actualmente. En la EDR, los electrodos se invierten en polaridad sobre una base regular, por ejemplo, cada quince a sesenta minutos. Los flujos diluido y concentrado también se intercambian simultáneamente, llegando a ser el concentrado el flujo diluido y viceversa. De este modo los depósitos contaminantes se retiran y se limpian.

40 Una vez que la concentración en las celdas de dilución baja a menos de 2.000 miligramos/litro (mg/l), la resistencia eléctrica está a un nivel en el que la demanda de energía llega a ser cada vez más cara. Para superar esto, y ser capaz de producir agua de alta calidad, se desarrolló la electrodesionización (EDI), algunas veces denominada electrodesionización continua (CEDI, del inglés "Continuous Electrodeionization"). En este método las celdas se rellenan con medio de intercambio iónico, normalmente perlas de resina de intercambio iónico. El medio de intercambio iónico está en órdenes de magnitud más conductivos que la solución. Los iones se transportan por las perlas a la superficie de la membrana para transferirse a las celdas de concentrado. La EDI es capaz de producir agua más pura que la ED a menos energía cuando la concentración suministrada se reduce suficientemente.

50 Los procesos de ED para la desalinización de agua tienen ventajas sobre la RO. Requieren menos pretratamiento lo cual reducirá los costes de funcionamiento. Tendrán mayor recuperación de agua de producto y una mayor concentración de solución salina, es decir, se dispone de menos solución salina.

55 Las membranas selectivas univalentes o selectivas monovalentes principalmente transfieren iones monovalentes. Las membranas de intercambio catiónico selectivas monovalentes principalmente transfieren sodio o potasio. Asimismo, las membranas aniónicas selectivas monovalentes transfieren iones tales como cloruro, bromuro, y

nitrato.

5 La osmosis inversa (RO, del inglés "Reverse Osmosis") domina la producción de agua fresca a partir de agua de mar por procesos de membrana. Mientras que la electrodiálisis (ED) se usa para la desalinización de agua salobre y aguas residuales, generalmente se considera demasiado cara para su uso para agua de mar. Para ser competitiva con la RO, la ED y EDR requerirán resistencia de membrana de menos de 1 Ohm·cm², preferiblemente menos de 0,8 Ohm·cm², y lo más preferiblemente menos de 0,5 Ohm·cm². Se desea permselectividad iónica de más del 90 %, más preferiblemente más del 95 %, y lo más preferiblemente más del 98 %. La membrana debe tener larga vida útil, y ser físicamente fuerte y químicamente durable y ser de bajo coste.

10 La electrodiálisis inversa (RED, del inglés "Reverse electrodialysis") convierte la energía libre generada al mezclar las dos soluciones acuosas de diferentes salinidades en energía eléctrica. A mayor diferencia de salinidad, mayor potencial de generación de energía. Por ejemplo, los investigadores han estudiado la RED usando agua del Mar Muerto y fresca o agua de mar.

15 Investigadores en Holanda han mezclado el agua de río que entra en el mar y el agua de mar. Las membranas de RED preferiblemente tendrán una resistencia eléctrica baja y una alta selectividad coiónica y largo tiempo de vida útil, resistencia aceptable y estabilidad dimensional y, de manera importante, bajo coste.

20 La membrana de electrolito polimérico (PEM, del inglés "Polymer Electrolyte Membrane") es un tipo de membrana de intercambio iónico que sirve tanto de electrolito como de separador para prevenir la mezcla física directa del hidrógeno del ánodo y el oxígeno suministrado al cátodo. Una PEM contiene grupos positivamente cargados, normalmente grupos de ácido sulfónico, unidos o como parte del polímero que compone la PEM. Los protones migran a través de la membrana saltando de una carga positiva fija a otra para penetrar la membrana.

Los requerimientos de la PEM incluyen estabilidad química, térmica y electroquímica, y adecuada estabilidad mecánica y resistencia cuando se hincha y bajo estrés mecánico. Otros requerimientos incluyen baja resistencia, bajo o preferiblemente no transporte de metanol en celdas de combustible de metanol directo (DMFC, del inglés "Direct Methanol Fuel Cell"), y bajo coste.

25 Las membranas bipolares están hechas de una membrana de intercambio catiónico y una de intercambio aniónico en extractos o unidas, algunas con una fina capa neutra entremedias. Bajo un campo eléctrico el agua se divide en iones H⁺ y OH⁻. Los iones de hidroxilo se transportan a través de la membrana de intercambio aniónico y los iones H⁺ a través de la capa de intercambio aniónico y formarán la base y el ácido en las respectivas celdas. Los ácidos orgánicos también se producen usando membranas bipolares.

30 El desarrollo de las membranas de intercambio iónico requiere una optimización de las propiedades para superar los efectos competentes. Tradicionalmente se ha tenido que encontrar en las membranas de intercambio iónico para la desalinización de agua cuatro características principales para ser consideradas con éxito. Estas son:

Baja resistencia eléctrica para reducir la caída potencial durante el funcionamiento e incrementar la eficiencia energética.

35 Alta permselectividad - es decir, alta permeabilidad a contraiones pero aproximadamente impermeable a coiones.

Alta estabilidad química - capacidad de resistir pH de 0 a 14 y compuestos químicos oxidantes.

40 Resistencia mecánica - La membrana debe ser capaz de resistir las tensiones de ser manejada cuando se está fabricando en un módulo u otro dispositivo de procesamiento. La membrana también debe tener buena estabilidad dimensional en el funcionamiento y no hincharse o encogerse excesivamente cuando el fluido que se pone en contacto con la misma cambia la concentración o la temperatura.

45 Los desarrolladores de membrana han reconocido que para un compuesto químico dado usado para producir una membrana de intercambio iónico, una membrana más fina debería dar una resistencia inferior y también dejar más área de membrana por unidad de volumen del dispositivo. Sin embargo, las membranas más finas son más susceptibles a cambio dimensional a partir de los efectos ambientales, tales como los cambios en la concentración iónica de los fluidos que se ponen en contacto con las mismas o que intervienen en los cambios de temperatura. Además, desarrollar y producir membranas libres de defecto es más difícil para el caso de membranas más finas debido a que hay menos margen de error durante la producción de membrana que el que hay para membranas más espesas donde el espesor de la membrana cubre los defectos que se pueden dar en la formación de la membrana.

50 Los siguientes documentos pueden ser útiles en el entendimiento de la presente descripción: el documento JP 2010-92660 A (también el documento EP 2 333 887 A1) describe la producción de una membrana de intercambio aniónico para una celda de combustible de tipo electrolito polimérico sólido; el documento WO 03/008078 A2 describe membranas microporosas rellenas con gel asimétricas que tienen un gradiente de densidad de gel en la dimensión del espesor de la membrana; el documento US 6 117 297 A describe un aparato de electrodiálisis que incluye un marco que define la cavidad, conteniendo la cavidad un cuerpo permeable a fluido de resina de intercambio iónico encerrada en una lámina de intercambio iónico.

Descripción detallada

La solicitud internacional PCT/US 10/46777 describe un método para fabricar membranas de intercambio iónico producidas por polimerización de uno o más monómeros ionogénicos monofuncionales con al menos un monómero multifuncional en los poros de un sustrato poroso. En la presente memoria se describe un proceso según la reivindicación 1 para producir una membrana de intercambio aniónico de electrodiálisis. Como se describe en la presente memoria el inventor ha encontrado que usando monómeros funcionales que tienen un grupo amina terciaria con un compuesto químico de cuaternización, se pueden producir membranas de intercambio aniónico de alta permeabilidad baja resistencia y buena resistencia química. Los grupos funcionales de amonio cuaternario son fuertemente básicos y se ionizan para actuar durante el intervalo de pH de 0 a 13 permitiendo un amplio intervalo operativo.

La amina terciaria que contiene monómero se polimeriza con al menos un monómero de reticulación y al menos un agente de cuaternización y uno o más iniciadores de polimerización para formar el polímero ionogénico en los poros del sustrato poroso.

La amina terciaria que contiene monómero se puede someter a copolimerización con al menos un monómero funcional secundario tal como, pero sin limitación; cloruro de vinilbenciltrimetilamonio, trimetilamonio etilmetacrílico cloruro, cloruro de metacrilamido-propiltrimetilamonio, cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio, 2-vinilpiridina, y 4-vinilpiridina, al menos un monómero de reticulación y al menos un agente de cuaternización, y uno o más iniciadores de polimerización.

Además, cualquiera de estos métodos se puede hacer con al menos un monómero secundario no funcional añadido tal como, pero sin limitación; estireno, vinil tolueno, 4-metilestireno, t-butilestireno, alfa-metilestireno, anhídrido metacrílico, ácido metacrílico, n-vinil-2-pirrolidona, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, vinil-tris-(2-metoxietoxi)silano, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, vinilmetildimetoxisilano, 2,2,2-trifluoroetil metacrilato alilamina, vinilpiridina, anhídrido maleico, metacrilato de glicidilo, hidroxietilmetacrilato, metilmetacrilato o etilmetacrilato.

El al menos un reticulante es preferiblemente divinilbenceno o dimetacrilato de etilenglicol.

Opcionalmente, se puede elegir al menos un reticulante entre dimetacrilato de propilenglicol, y dimetacrilato de isobutilenglicol).

Los disolventes encontrados útiles son N-propanol y dipropilenglicol. En algunos casos pueden ser útiles disolventes que contienen hidroxilo similares, tales como alcoholes, por ejemplo, isopropanol, butanol; dioles tales como diversos glicoles, o polioles, tales como glicerina.

Se pueden usar además disolventes apróticos tales como N-metilpirrolidona y dimetilacetamida. Estos se dan como ejemplos, no para ser limitantes para un profesional.

El dipropilenglicol es un disolvente preferido.

Los iniciadores radicales libres útiles para la presente invención incluyen, pero sin limitación; peróxido de benzoilo (BPO, del inglés "Benzoyl Peroxide"), persulfato de amonio, 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] y 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo.

Un experto en la técnica de desarrollo y fabricación de membrana se dará cuenta que este método de laboratorio conveniente se puede adaptar a otros métodos escalado de laboratorio y se pueden ampliar para la producción continua.

Por ejemplo, el relleno de poro de sustrato o saturación se puede hacer a una temperatura ligeramente elevada (>40 °C) para reducir la solubilidad del aire, o esta etapa se podría hacer después de un tratamiento con vacío suave de la muestra de sustrato sumergida en la solución de formulación. Las muestras de sustrato se pueden poner en remojo previamente y, a continuación, colocarse sobre el poliéster o lámina similar y ser cubiertas con una lámina de cubrimiento y alisadas para eliminar las burbujas de aire. Diversas piezas puestas en remojo previamente se pueden poner en capas y, a continuación, colorarse sobre el poliéster o lámina similar y ser cubiertas con una lámina de cubrimiento y alisadas para eliminar las burbujas de aire.

En lugar de calentar en una estufa, el sándwich de sustrato saturado se puede colocar sobre una superficie calentada a una temperatura suficiente y durante un tiempo necesario para iniciar y completar la polimerización. Se pueden usar métodos alternativos para la iniciación de la reacción de polimerización. Se puede usar luz ultravioleta o radiación ionizante, tal como la radiación gama o la radiación de haz de electrones para iniciar la reacción de polimerización.

La baja resistencia reduce la energía eléctrica requerida para desalinizar y baja el coste de funcionamiento. La resistencia de membrana específica se mide en Ohm-centímetros (Ω cm). Una medida de ingeniería más

conveniente es la resistencia del área. $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$ ($\Omega \text{ cm}^2$).

La resistencia del área se puede medir usando una celda que tiene dos electrodos de área conocida, generalmente se usan platino o grafito negro, con la muestra de membrana de área conocida entre ellos en una solución de electrolito. Los electrodos no tocan la membrana. La resistencia de membrana se estima restando la resistencia del electrolito sin la membrana del resultado del ensayo con la membrana en el lugar. La resistencia también se puede medir determinando un voltaje frente a la curva de corriente en una celda que tiene dos cámaras bien mezcladas separadas por la membrana. Un electrodo de calomel mide la caída potencial a través de la membrana. La pendiente de la caída potencial frente a las curvas de corriente, las cuales se pueden obtener variando el voltaje y midiendo la corriente. También se puede usar la impedancia electroquímica. En este método, la corriente alterna se aplica a través de la membrana. La medida a una frecuencia única da datos relacionados con las propiedades electroquímicas de la membrana. Usando las variaciones de frecuencia y amplitud, se puede obtener información estructural detallada. En la presente memoria, la resistencia se definirá por los métodos descritos en la sección Experimental.

La permselectividad se refiere al transporte relativo de cationes a aniones durante la electrodiálisis. Para una membrana de intercambio catiónico ideal pasarían la membrana únicamente iones cargados positivamente, dando una permselectividad de 1,0. La permselectividad se encuentra midiendo el potencial a través de la membrana mientras que separa las soluciones de sal monovalente de diferentes concentraciones. El método y los cálculos usados en la presente memoria se describen en la sección Experimental.

Para encontrar estos objetivos iniciales los inventores desarrollaron un tipo de membrana de intercambio iónico compuesta en la que el polímero reticulado que tiene grupos iónicos cargados unidos está contenido en los poros de un sustrato de membrana microporosa. El sustrato de membrana porosa preferiblemente es menos de aproximadamente 155 micras de espesor, más preferiblemente menos de aproximadamente 55 micras de espesor.

Se prefieren las membranas de sustrato que tienen porosidad mayor del 45 %, siendo más preferidas aquellas que tienen porosidades mayores del 60 %. En las realizaciones más preferidas, las membranas de sustrato tienen porosidades mayores del 70 %. Membranas de sustrato preferidas tienen un tamaño de poro tasado de desde aproximadamente 0,05 micras a aproximadamente 10 micras, con un intervalo más preferido de desde aproximadamente 0,1 micras a aproximadamente 1,0 micras. Los sustratos porosos más preferidos tienen un tamaño de poro tasado de desde aproximadamente 0,1 micras a aproximadamente 0,2 micras.

Los soportes de membrana microporosa pueden estar fabricados de poliolefinas, mezclas de poliolefina, fluoruro de polivinilideno, u otros polímeros. Una clase de sustratos preferidos comprende membranas de poliolefina finas fabricadas principalmente para su uso como separadores de batería. Una clase de sustrato más preferida son los separadores de batería finos fabricados de polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE, del inglés "Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene").

Para producir las membranas de intercambio iónico deseadas, los inventores desarrollaron un método de colocación del polímero cargado reticulado en los poros del sustrato mediante polimerización del polímero reticulado en estos poros. El método implicaba saturar el sustrato poroso con una solución de monómero cargado, monómero multifuncional, (por ejemplo, un agente de reticulación) e iniciador de polimerización. En la presente memoria los inventores usan el término monómero ionogénico para querer decir una especie de monómero que tiene al menos un grupo cargado covalentemente unido. El grupo cargado puede estar cargado positivamente o cargado negativamente. En una realización, el polímero reticulado se produjo mediante polimerización de un monómero cargado multifuncional. La polimerización se inició por calor o por luz UV, preferiblemente con un iniciador de polimerización tal como un iniciador radical libre. Los monómeros monofuncionales son monómeros que tienen un sitio único para llevar a cabo la reacción de polimerización. Los monómeros multifuncionales tienen más de un sitio de reacción de polimerización y por tanto pueden formar polímeros en red o reticulados.

El siguiente método de laboratorio se usó para investigar los efectos de la formulación y el proceso produciendo cupones pequeños para el ensayo de la resistividad y la permselectividad.

Los cupones de 43 mm de diámetro de sustrato de membrana porosa se troquelaron. De alguna forma los discos mayores (50 mm o 100 mm de diámetro) de las láminas de poliéster transparentes también se troquelaron. Generalmente se usó un platillo de pesar de aluminio de 105 mm para sostener un conjunto de cupones. Los cupones se intercalaron entre dos discos de película de poliéster. En primer lugar, los cupones de sustrato se humedecieron a conciencia con una solución de monómero para preparar una muestra de ensayo. Esto se hizo añadiendo la solución formulada al platillo de aluminio, y sumergiendo un disco de película de poliéster con un cupón de sustrato en capas sobre la misma dentro de la solución de manera que se satura el soporte poroso. A continuación, el soporte saturado se retiró de la solución de monómero y se colocó sobre una pieza de película de poliéster.

Las burbujas de aire se eliminaron del cupón, por ejemplo, alisando o apretando el cupón con una herramienta conveniente, tal como un rodillo de vidrio pequeño, o con la mano. A continuación, se puso en capas un segundo disco de poliéster por encima del primer cupón y se alisó para tener contacto superficial completo entre el cupón y

5 las capas de película de poliéster inferior y superior. A continuación, se puso en capas un segundo sustrato poroso sobre la película de poliéster superior y la saturación, el alisado y la adición de una capa por encima de la película de poliéster se repitieron para dar un sándwich multicapa de dos cupones y tres capas de película de poliéster protectoras. Un desarrollo experimental típico tendría un sándwich multicapa de 10 o más capas de cupón de sustrato saturado. El borde del platillo de aluminio se puede ondular hacia abajo para sujetar el montaje de disco/cupón si se requiere.

10 El platillo y el montaje, a continuación, se colocaron en una bolsa sellable, generalmente un bolsa de polietileno con cierre tipo zip y se añadió una baja presión positiva de gas inerte, normalmente nitrógeno, antes de sellar la bolsa. La bolsa que contenía el montaje de platillo y cupón se coloca en una estufa a 80 °C durante hasta 60 minutos. A continuación, la bolsa se retira y se enfría, y los cupones de membrana de intercambio iónico ya reaccionados se colocan en solución de NaCl 0,5 N a 40 °C a 50 °C durante al menos 30 minutos, encontrándose satisfactorio con un remojo en solución de NaCl de hasta 18 horas.

Ejemplos experimentales

15 Los siguientes ejemplos son para ilustrar el alcance del esfuerzo gastado en el desarrollo de las membranas objeto. El descubrimiento dio como resultado la demostración de que se podían producir membranas de intercambio iónico que tienen las propiedades deseadas y que las mejoras son posibles con experimentación adicional. Estos resultados son ilustrativos e indican las direcciones de desarrollo para los expertos en la técnica del desarrollo de membrana y las técnicas asociadas y no son limitantes para el alcance del asunto descrito en la presente memoria.

Las propiedades y los proveedores de los soportes usados se dan en la Tabla 1 de a continuación.

20 Tabla 1: Sustratos usados

Sustratos porosos					
Marca comercial	Fabricante	Material	Tamaño poro tasado	Espesor micras	Porosidad %
APorous H6A	APorous Billerica MA	HOPE	0,1	52	68
APorous S14		HOPE	0,1	84	77
Ahstrom (Hollytex)	Wall Township, New Jersey	Poliéster		200	
Tecklon HPIP32	Entek Lebanon, OR	UHMWPE		32	48
Delpore 6002	Delstar Middleton DE	meltblown			
Delstear Stratex 3.6SL-G	Delstar Middleton DE				
Novatexx 2413	Freudenberg Hopkinsville, KY	Spunlace poliéster		558	
Celgard EZ2090	CELGARD Charlotte NC	pp			
Celgard EZ2590	CELGARD Charlotte NC	pp		32	45
Solupor 16P5A	Lydall Filtration Rochester NH	UHMWPE	0,5	115	83 %
Solupor 16P10A	Lydall Filtration Rochester NH	UHMWPE	0,9	120	85 %

25 Se ensayaron sustratos porosos representativos para la permselectividad y la resistencia de referencia. Se lavaron previamente usando isopropanol-etanol y agua DI cada uno durante 5 minutos, a continuación, se enjuagaron con NaCl 0,5 N (acuoso) 3 veces para ensayo. La Tabla 2 de a continuación muestra los resultados de la resistencia del área en Ohm·cm² de la MIA producida así y su permselectividad aparente %:

Tabla 2

Características de los sustratos seleccionados		
Descripción	R(Ohm·cm ²)	Permselectividad aparente %
Teklon HPIP	0,593	57,24
Solupor 16P10A	2,192	57,38
Aporous H6A	0,152	57,54
Celgard EZ-2590	0,788	57,54
Celgard EZ-2090	1,159	57,38

5 Ejemplo 1. En un tarro de 118,29 ml (4 oz) con 17,08 g de 1-vinilimidazol, se combinaron con agitación 9,14 g de cloruro de vinilbencilo, 5,39 g de divinilbenceno (80 %), 16,61 g de cloruro de bencilo, 20,65 g de dipropilglicol (DPG) y 0,40 g de Vazo-64. Inmediatamente se formó una solución marrón claro. Los sustratos Solupor 16P10A, 16P05A, Teklon, Aporous S14, Celgard EZ2090, EZ2590, Novatexx 2431ND, Delstar 6SLG, Ahlstrom 3329, Delpore DP3924-80PNAT, Delpore 6002-20PNAT se pusieron en remojo en la solución durante 1 hora para asegurar el completo relleno de poro. A continuación, se intercalaron entre discos de Mylar, las burbujas de aire entre los discos de Mylar se eliminaron por presión y los sustratos estratificados se colocaron en un disco de pesa de aluminio. El disco se cargó en una bolsa Ziploc®, la bolsa se presurizó con gas de nitrógeno y se colocó en una estufa a 80 °C durante 1 hora. El cupón de membrana producida así se colocó en NaCl 0,5 N (acuoso) para acondicionamiento. La Tabla 3 de a continuación muestra los resultados de la resistencia del área en Ohm·cm² de la MIA producida así y su permselectividad aparente %:

Tabla 3

Sustratos		R(Ohm·cm ²)	Perms. aparente %
Ahlstrom 3329	200 micras de espesor	31,75	92,62
Aporous S14		2,145	93,11
Celgard X021 (EZ2590)	32 micras de espesor	2,68	92,78
Teklon HPIP	32 micras de espesor	5,00	94,26
Solupor 16P05A	115 micras de espesor	2,55	92,95
Solupor 16P10A	200 micras de espesor	3,55	92,62
Delpore 6002-20PNAT no tejido		3,64	89,01
Novatexx 2431ND		7,51	73,03
Delstar 6SLG no tejido		12,62	87,70
Celgard EZL2090		3,29	90,52
Delpore 6002-20PNAT no tejido	2º cupón	2,35	89,86

Ejemplo 2

15 En un tarro de 118,29 ml (4 oz) con 15,71 g de 1-vinilimidazol, se combinaron con agitación 25,47 g de cloruro de vinilbencilo, 13,25 g de DPG y 0,42 g de Vazo-64. Inmediatamente se formó una solución marrón claro. Los sustratos Solupor 16P10A, 16P05A y Teklon HPIP se pusieron en remojo en la solución durante 1 hora para asegurar el completo relleno de poro.

20 A continuación, se intercalaron entre discos de Mylar, las burbujas de aire entre los discos de Mylar se eliminaron por presión y los sustratos estratificados se colocaron en un disco de pesa de aluminio. El disco se cargó en una bolsa Ziploc, la bolsa se presurizó con gas de nitrógeno y se colocó en una estufa a 80 °C durante 1 hora. El cupón de membrana producida así se colocó en NaCl 0,5 N (acuoso) para acondicionamiento. La Tabla 4 de a continuación muestra los resultados de la resistencia del área en Ohm·cm² de la MIA producida así y su permselectividad aparente %.

25 También se muestran membranas de intercambio iónico comercialmente disponibles AMX y CMX de Astom-Japón. Ambas son de 125 micras de espesor.

Tabla 4

Descripción		R(Ohm·cm ²)	Permselectividad aparente %
Teklon HPIP	32 micras de espesor	6,55	91,64
Solupor 16P10A	120 micras de espesor	3,54	92,62
Astom AMX (membrana de intercambio aniónico)		3,13	96,07
Astom CMX (membrana de intercambio catiónico)		2,37	106,50

30 Los resultados en las Tablas 3 y 4 muestran que las membranas producidas por el método inventivo tienen propiedades aproximadamente equivalentes a membranas mucho más espesas. Las membranas más finas permiten un número incrementado de membranas por volumen de módulo o caja y, por lo tanto, más productividad por unidad de volumen.

Ejemplo 3

En un tarro de 118,29 ml (4 oz) con 17,12 g de 1-vinilimidazol, se combinaron con agitación 20,00 g de cloruro de vinilbencilo, 16,00 g de cloruro de bencilo, 11,02 g de DPG y 0,51 g de Vazo-64. Inmediatamente se formó una solución marrón claro. Los sustratos Solupor 16P10A, y Teklon (HPIP, 32 micras, capa única) se pusieron en remojo en la solución durante 1,5 hora para asegurar el completo relleno de poro.

A continuación, se intercalaron entre discos de Mylar, las burbujas de aire entre los discos de Mylar se eliminaron por presión y los sustratos estratificados se colocaron en un disco de pesar de aluminio. El disco se cargó en una bolsa Ziploc®, la bolsa se presurizó con gas de nitrógeno y se colocó en una estufa a 80 °C durante 40 minutos. El cupón de membrana producida así se colocó en NaCl 0,5 N (acuoso) para acondicionamiento. La Tabla 5 de a continuación muestra los resultados de la resistencia del área en Ohm·cm² de la MIA producida así y su permselectividad aparente %.

También se muestra una membrana de intercambio iónico comercialmente disponible AMX de Astom-Japón. Su espesor es de 125 micras.

Tabla 5

Descripción		R(Ohm·cm ²)	Permselectividad aparente %
Teklon HPIP	32 micras de espesor	2,33	95,09
Solupor 16P10A	120 micras de espesor	2,17	95,57
Astom AMX (membrana de intercambio aniónico)		2,73	94,55

15

Ejemplo 4

En un tarro de 118,29 ml (4 oz) con 8,55 g de 1-vinilimidazol, se combinaron con agitación 10,01 g de cloruro de vinilbencilo, 1,02 g de divinilbenceno (80 %), 12,01 g de cloruro de bencilo, 5,61 g de DPG y 0,31 g de Vazo-64. Inmediatamente se formó una solución marrón claro. Los sustratos Solupor 16P10A, y Teklon HPIP (capa única), Aporous H6A y Celgard EZ 2590 se pusieron en remojo en la solución durante 75 minutos para asegurar el completo relleno de poro.

A continuación, se intercalaron entre discos de Mylar, las burbujas de aire entre los discos de Mylar se eliminaron por presión y los sustratos estratificados se colocaron en un disco de pesar de aluminio. El disco se cargó en una bolsa Ziploc®, la bolsa se presurizó con gas de nitrógeno y se colocó en una estufa a 80 °C durante 47 minutos. El cupón de membrana producida así se colocó en NaCl 0,5 N (acuoso) para acondicionamiento. La Tabla 6 de a continuación muestra los resultados de la resistencia del área en Ω·cm² de la MIA producida así y su permselectividad aparente %.

También se muestra una membrana de intercambio iónico comercialmente disponible AMX de Astom-Japón. Su espesor es de 125 micras.

30 Tabla 6

Descripción		R(Ohm·cm ²)	Permselectividad aparente %
Teklon HPIP	32 micras de espesor	4,24	95,21
Solupor 16P10A	120 micras de espesor	2,62	94,71
Aporous H6A, 52 micras		2,55	95,04
Celgard EZ2590, 27 micras		1,98	94,55
Astom AMX (membrana de intercambio aniónico)		2,73	94,55

Ejemplo 5

En un tarro de 236,58 ml (8 oz) con 30,7 g de 1-vinilimidazol, se combinaron con agitación 17,2 g de cloruro de vinilbencilo, 42,5 g de cloruro de bencilo, 11,8 g de divinilbenceno (80 %), 27,0 g de DPG y 0,41 g de Vazo-64. Inmediatamente se formó una solución marrón claro. Los cupones de sustratos Solupor 16P05A se pusieron en remojo en la solución durante 2 horas para asegurar el completo relleno de poro.

A continuación, se intercalaron entre discos de Mylar, las burbujas de aire entre los discos de Mylar se eliminaron por presión y los sustratos estratificados se colocaron en un disco de pesar de aluminio. El disco se cargó en una bolsa Ziploc®, la bolsa se presurizó con gas de nitrógeno y se colocó en una estufa a 80 °C durante 1 hora. El cupón de membrana producida así se colocó en NaCl 0,5 N (acuoso) para acondicionamiento. La Tabla 7 de a

40

continuación muestra los resultados de la resistencia del área en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ de la MIA producida así y su permselectividad aparente %.

También se muestra una membrana de intercambio iónico comercialmente disponible AMX de Astom-Japón. Su espesor es de 125 micras.

5 Tabla 7

Descripción	R(Ohm·cm ²)	Permselectividad aparente %
Solupor 16P10A, 115 micras	2,60	95,00
Astom AMX (membrana de intercambio aniónico)	3,10	95,08

Ejemplo 6

10 En un vial de 20 ml con 3,43 g de 1-vinilimidazol, se combinaron con agitación 3,0 de cloruro de vinilbencilo, 1,0 g de EP0409 (Hybrid Plastics, mezcla glicidil-POSS® cage CAS N.º 68611-45-0), 3,2 g de cloruro de bencilo, 2,20 g de DPG y 0,10 g de Vazo-64. Inmediatamente se formó una solución marrón claro. Los cupones de sustrato Solupor 16P10A se pusieron en remojo en la solución durante 0,5 hora para asegurar el completo relleno de poro.

15 A continuación, se intercalaron entre discos de Mylar, las burbujas de aire entre los discos de Mylar se eliminaron por presión y los sustratos estratificados se colocaron en un disco de pesa de aluminio. El disco se cargó en una bolsa Ziploc®, la bolsa se presurizó con gas de nitrógeno y se colocó en una estufa a 90 °C durante 1 hora. El cupón de membrana producida así se colocó en NaCl 0,5 N (acuoso) para acondicionamiento. La Tabla 8 de a continuación muestra el resultado de la resistencia del área en $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$ de la MIA producida así y su permselectividad aparente %.

También se muestra una membrana de intercambio iónico comercialmente disponible AMX de Astom-Japón que tiene un espesor de 125 micras.

20 Tabla 8

Descripción	R(Ohm·cm ²)	Permselectividad aparente %
Solupor 16P10A, 120 micras	2,59	93,92
Astom AMX (membrana de intercambio aniónico)	2,42	93,59

Procedimientos experimentales para la caracterización de la resistividad del área de membrana y la permselectividad aparente

25 La resistencia de membrana y el número de transporte de contraiones (permselectividad) se puede medir usando una celda electroquímica. Este experimento sobre el banco nos proporciona un experimento muy eficaz y rápido que usa una pequeña pieza de muestra. El equipo y el procedimiento se describen en la presente memoria.

Preparación del experimento

(1) Unidad de medida electroquímica Solartron 1280

30 La unidad de medida electroquímica Solartron 1280 nos permite aplicar una corriente entre los dos electrodos de platino sobre los dos lados de la celda y medir la caída de voltaje a través de la membrana. Tiene 4 conectores: electrodo de trabajo (ET), contra electrodo (CE), electrodos de referencia (ER1 y ER2). El CE y el ET se usan para aplicar corriente y el ER1 y el ER2 miden la caída de voltaje.

(2) Electrodos de referencia

35 Los electrodos de referencia (véase el inserto en la Figura 1) usados para la caracterización de la membrana están producidos en R&D Lab. Se ablanda un tubo de vidrio de 0,635 cm (¼"), a continuación, se dobla y se moldea a la forma mostrada. Se inserta un tapón poroso en la punta para controlar el flujo de la solución a un bajo caudal. El alambre de plata/cloruro de plata se produce recién para el ensayo de cada día. Se suministró una corriente de 2-3 mA y se controló por un distribuidor de energía y un medidor de amperio para un cátodo del alambre de platino y el ánodo del alambre de plata sumergido en una solución de HCl 0,1 N. Después de varios minutos, el alambre de plata comienza a volverse negro, indicativo de la formación de capa de AgCl sobre la superficie. La solución usada dentro del tubo de electrodo de referencia es una solución de KCl 1,0 M. Puesto que la solución goteará a través de la punta porosa, es necesaria la adición constante de KCl (aproximadamente cada 20 min) durante el experimento.

(3) Celda de ensayo de membrana

La Figura 1 muestra la construcción de la celda de ensayo electroquímica detallada usada para el experimento para medir la resistencia y la permselectividad de contraión de la membrana. Las membranas se cortan en disco usando una troqueladora. Los electrodos de referencia se usan para hacer un seguimiento de la caída del voltaje a través de la membrana de ensayo y los 2 discos de platino se usan para proporcionar una corriente a través de la membrana. El paso cilíndrico de la celda tiene un área de sección transversal de 7,0 cm².

(4) Soluciones

Todas las soluciones necesitan ser preparadas con el nivel cuantitativo indicado por sus figuras significativas. Estas incluyen NaCl 0,500 N, HCl 1,0 N y NaOH 1,0 N (caustico, usando recipiente de plástico o matraces volumétricos). El Na₂SO₄ 0,5 N se usa para alimentar los compartimentos del electrodo sin evolución de gas de cloro.

3-111. Procedimientos de medida

(1) Medida de la resistencia

En la presente memoria resistencia se refiere a la resistencia del área $\Omega \cdot \text{cm}^2$. La medida contiene 3 etapas.

(a) Establecer las posiciones del electrodo: antes de una medida, se establecen las posiciones horizontales del electrodo de referencia. Para establecer la posición del electrodo de referencia, se usa un disco de plástico rígido como un sustituto para la membrana. Cada electrodo de referencia se ajusta para tocar justo el disco de plástico y su posición se fija por dos tornillos de ajuste.

(b) Medida de la conductividad de la solución: a continuación, se retiró el disco de plástico y los dos electrodos de referencia se alejaron 1,0 cm al retirar los dos bloques de plástico de 0,50 mm. La caída de voltaje entre los dos electrodos de referencia se registra en una corriente aplicada (aproximadamente 10-50 mA) por el Solartron 1280. La distancia de los 2 electrodos de referencia (1,00 cm en la presente), la densidad de corriente (10,00 mA) y el voltaje (a 0,1 mV de precisión) se usan para obtener la conductividad de la solución (NaCl 0,50 N generalmente).

(c) Medida de la resistencia de membrana: a continuación, la muestra de membrana se coloca por el deslizador de muestra y se mide de nuevo el voltaje y la corriente. La resistencia de membrana es la resistencia total menos la resistencia de la solución medida en el procedimiento (b).

(2) Permselectividad del contraión (número de transporte)

Los procedimientos de medida son:

(a) La posición del electrodo de referencia se establece como se describe en la parte (a) de la medida de la resistencia. La posición de los electrodos de referencia puede ser aproximada puesto que el voltaje medido en este ensayo es teóricamente independiente de la distancia, pero se recomienda que la posición se coloque tan reproduciblemente como sea posible.

(b) Soluciones: después de emplazar la membrana de muestra con el deslizador, se vierte solución de NaCl 0,500 N en la parte derecha de la celda separada por la membrana de ensayo y NaCl 0,250 N sobre el lado izquierdo de la celda.

(c) Medición del voltaje: el voltaje se midió (sin aplicar corriente) usando un medidor de voltaje unido a los electrodos de platino y los datos se introdujeron en la hoja de cálculo para obtener la permselectividad de contraión.

3-IV. Cálculos de la muestra:

C=conductividad (siemens/cm) p=resistencia (Ohm/cm)

R=resistividad (Ohm·cm² o $\Omega \cdot \text{cm}^2$) A=área (cm²)

U, V= voltaje medido (mV)

I=corriente medida (mA)

L=distancia entre los electrodos de referencia

(1) Conductividad de la NaCl 0,500 M a corriente de 10,00 mA y 33,1 mV medida para una distancia de electrodo de referencia de 1,00 cm, la conductividad de la solución:

$$C = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R} = \frac{L}{\frac{U}{I} \times A} = \frac{1,00cm}{\frac{33,1mV}{10,0mA} \times 7,00cm^2} = 0,0432S/cm$$

La resistencia del área del cálculo de la membrana necesita restar la resistencia de la solución. Para una membrana CMX con un potencial medido de 38,0 mV, la resistencia del área es:

$$R = \frac{(38,1 - 33,1)mV}{10,0mA} \times 7,00cm^2 = 3,42\Omega \cdot cm^2$$

- 5 (2) Permselectividad (número de transporte) membrana de anión (+) o anión(-) T_{\pm} se obtiene por:

$$V = (2T_{\pm} - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_L}{a_R}$$

que se reorganiza a;

$$2T_{\pm} = 1 + VF/RT \left(\ln \frac{a_R}{a_L} \right)$$

- 10 En donde V es el voltaje medido por los electrodos de referencia, R es la constante de gas ($8,314 \text{ Julio} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) T es la temperatura en Kelvin de la solución, F es la constante de Faraday ($96.480 \text{ culombios/mol}$) y a_R y a_L son la concentración (formato de actividad) de la solución sobre los dos lados de la membrana en la celda.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de una membrana de intercambio iónico capaz de usarse para la electrodiálisis, que comprende:
- elegir un sustrato poroso adecuado;
- 5 saturar las regiones porosas del sustrato con una solución monomérica que comprende al menos un monómero funcional seleccionado del grupo que consiste en vinilimidazol y vinilcarbazol, al menos un monómero de reticulación, al menos un agente de cuaternización, y al menos un iniciador de la polimerización;
- 10 retirar la solución en exceso de las superficies del sustrato mientras se deja el volumen poroso saturado con la solución; e
- iniciar la polimerización para formar un polímero de intercambio aniónico reticulado básicamente rellenando completamente los poros del sustrato.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el al menos un monómero de reticulación se selecciona de: divinilbenceno, cloruro de vinilbencilo, dicloroetano, un silsesquioxano oligomérico de polihédrico de octaglicidil, y dimetacrilato de etilenglicol.
- 15 3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el al menos un agente de cuaternización se selecciona de cloruro de bencilo, cloruro de vinilbencilo, dicloroetano, o yoduro de metilo.
4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el al menos un iniciador de polimerización se selecciona entre peróxidos orgánicos, dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)-propano], α,α' -azoisobutironitrilo, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)-propano], y 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo.
- 20 5. El proceso de la reivindicación 4, en donde el peróxido orgánico es peróxido de benzoílo.
6. El proceso de la reivindicación 1, en donde la solución monomérica comprende además al menos un inhibidor de la polimerización.
- 25 7. El proceso de la reivindicación 6, en donde el al menos un inhibidor de la polimerización se selecciona entre 4-metoxifenol y 4-terc-butil catecol.
8. El proceso de la reivindicación 1, en donde el sustrato poroso comprende polipropileno, polietileno de alto peso molecular, polietileno de peso molecular ultra alto o fluoruro de polivinilideno.

Figura 1 Construcción de la celda de ensayo de membrana y el electrodo de referencia

